

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-145623
(P2002-145623A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 4 G 0 4 8
// H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願2000-337008(P2000-337008)

(22)出願日 平成12年11月6日(2000.11.6)

(71)出願人 000108030
セイミケミカル株式会社
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
(72)発明者 数原 学
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
セイミケミカル株式会社内
(72)発明者 砂原 一夫
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
セイミケミカル株式会社内
(74)代理人 100083404
弁理士 大原 拓也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム含有遷移金属複合酸化物およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 使用可能な電圧範囲が広く、充放電サイクル耐久性が良好であるとともに、容量が高くかつ安全性の高いリチウム二次電池用正極活物質を得る。

【解決手段】 リチウム二次電池用正極活物質として、ニッケル-マンガン-金属元素M複合化合物とリチウム化合物とを焼成してなる一般式 $LiNi_xMn_yM_zO_z$ (ただし、 $0.30 \leq x \leq 0.65$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ であり、MはFe、Co、Cr、Al、Ti、Ga、In、Snのいずれかから選択される金属元素。)で表されるリチウム二次電池用リチウム含有ニッケル-マンガン-金属元素M複合酸化物におけるニッケル-マンガン-金属元素Mの平均価数が2.700~2.970であるリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いる。

(2)

特開2002-145623

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (ただし、 $0.30 \leq x \leq 0.65$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ である。MはFe、Co、Cr、Al、Ti、Ga、In、Snのいずれかから選択される金属元素。) で表され、ニッケル、マンガンおよび金属元素Mからなる元素の平均価数が2.700~2.970であることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質用のリチウム含有遷移金属複合酸化物。

【請求項2】 R-3m菱面体構造でありかつ、比表面積が $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム含有遷移金属複合酸化物。

【請求項3】 a軸の格子定数が2.895~2.925Åであり、c軸の格子定数が14.28~14.38Åであることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム含有遷移金属複合酸化物。

【請求項4】 発熱開始温度が255℃以上であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のリチウム含有遷移金属複合酸化物。

【請求項5】 粉体プレス密度が $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のリチウム含有遷移金属複合酸化物。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項に記載のリチウム含有遷移金属複合酸化物を製造する方法であって、ニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合化合物とリチウム化合物とを混合し、この混合物を不活性雰囲気中で500~1000℃で焼成することを特徴とするリチウム含有遷移金属複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池の正極活物質として用いられる改良されたリチウム含有遷移金属複合酸化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活物質には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。【0003】 その中で特に最近では、安全性が高くかつ安価な材料として、リチウムとマンガンの複合酸化物の研究が盛んに行なわれており、これらを正極活物質に用いて、リチウムを吸蔵、放出することができる炭素材料等の負極活物質とを組み合わせることによる、高電圧、高エネルギー密度の非水電解液二次電池の開発が進められている。

【0004】 一般に、非水電解液二次電池に用いられる正極活物質は、主活物質であるリチウムにコバルト、ニッケル、マンガンをはじめとする遷移金属を固溶させた

2

複合酸化物からなる。その用いられる遷移金属の種類によって、電気容量、可逆性、作動電圧、安全性などの電極特性が異なる。

【0005】 例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のようにコバルトやニッケルを固溶させたR-3m菱面体岩塩層状複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解液二次電池は、それぞれ140~160mAh/gおよび180~200mAh/gと比較的高い容量密度を達成できるとともに2.7~4.3Vといった高い電圧域で良好な可逆性を示す。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電池を加温した際に、充電時の正極活物質と電解液溶媒との反応により電池が発熱し易い問題や、原料となるコバルトやニッケルが高価であるので活物質のコストが高くなる問題がある。

【0007】 特開平10-027611号公報には、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の特性を改良すべく、例えば $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ の提案がなされている。また、特開平10-81521号公報には、特定の粒度分布を有するリチウム電池用ニッケル-マンガン2元系水酸化物原料の製造方法について提案がなされているが、いずれのものにおいても、充放電容量とサイクル耐久性と安全性の3者を同時に満足する正極活物質は得られていない。

【0008】 また、斜方晶Pmnm系あるいは単斜晶C2/m系の LiMnO_2 、 $\text{LiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ あるいは $\text{LiMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ を用いた電池は、安全性が高く、初期容量が高く発現する例はあるものの、充放電サイクルにともなう結晶構造の変化が起こりやすく、サイクル耐久性が不充分となる問題がある。

【0009】 さらに、特開平5-283076号、特開平8-171910号、特開2000-294240号および特開2000-223157号の各公報には $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ の提案がなされ、また、特開平11-25957号公報には $\text{LiCo}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-(b+c+d)}\text{O}_2$ の提案がなされているが、いずれも重量あたり容量、体積あたり容量、充放電サイクル耐久性および安全性のいずれも満足するものは得られていない。

【0010】 本発明は、このような課題を解決するためになされたもので、その目的は、容量が高く、充放電サイクル耐久性に優れた高安全性の非水電解液二次電池用正極材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、一般式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (ただし、 $0.30 \leq x \leq 0.65$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ である。MはFe、Co、Cr、Al、Ti、Ga、

50

(3)

特開2002-145623

3

1 n, S nのいずれかから選択される金属元素。)で表され、ニッケル、マンガンおよび金属元素Mからなる元素の平均価数が2.700~2.970であることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質用のリチウム含有遷移金属複合酸化物(以下、「本発明の複合酸化物」とも言う。)を提供する。

【0012】上記平均価数が2.970より大きいと、電池を充電したときに正極から活性酸素が放出されやすくなる結果、電解液の酸化反応が進みやすく、電池の安全性が低下するので好ましくない。

【0013】また、上記平均価数が2.970より大きいと、リチウム化反応時に結晶成長が遅く、かつ、結晶の凝集による二次粒子の成長が遅くなる結果、活物質をプレス成型したときに緻密に充填できなくなるため、体積あたりの容量が低下したり、活物質粉末の比表面積が高くなり、マンガンの電解液への溶解が起こりやすくなるので好ましくない。

【0014】他方において、上記平均価数が2.700より小さいと、重量あたりの容量が低下するので好ましくない。本発明で、特に好ましい平均価数は2.850 20 ~2.950である。

【0015】また、本発明の複合酸化物の比表面積は、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。比表面積が $2\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、電池の高温使用時に正極中のマンガンの電解液に溶解しやすくなり、特に負極に炭素材料を用いるロッキングチェア型といわれるリチウムイオン電池においては、電池容量が経時的に低下するので好ましくない。比表面積は $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。

【0016】本発明の複合酸化物は、特に充放電サイクル耐久性の面から、R-3m菱面体構造を有する活物質 30 であることが好ましい。さらに本発明において、R-3m菱面体構造におけるa軸の格子定数が2.895~2.925Åであり、c軸の格子定数が14.28~14.38Åであることが好ましい。格子定数が、この範囲を外れると電池の安全性等が低下するので好ましくない。

【0017】また、本発明の複合酸化物は、発熱開始温度が255℃以上であり、この点も本発明の特徴の一つに挙げられる。本発明において、発熱開始温度とは、リチウムを対極として、50℃で4.3Vにて充電した正極を溶媒で洗浄し、エチレンカーボネートとともに昇温した際に、電解液との反応が開始される温度を意味する。

【0018】本発明によると、上記のように発熱開始温度が特段に高く安全性の高い正極活物質が提供される。すなわち、従来の LiCoO_2 の発熱開始温度は155℃前後で、 LiNiO_2 、 CoO_2 、 O_2 の場合にしても発熱開始温度は175℃前後であり、また、 LiMn_2O_4 の発熱開始温度は235℃前後であるのに対し、それらに比べて、本発明の複合酸化物は、発熱開始温度 50

4

が255℃以上と著しく高いため、電池の安全性が高められる。

【0019】本発明の複合酸化物の粉体プレス密度は、 $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、これによれば、活物質粉末にバインダと溶剤とを混合してスラリーとなして集電体アルミ箔に塗工・乾燥・プレスした際に体積当たりの容量を高くすることができる。特に好ましい粉体プレス密度は $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である。

【0020】本発明における粉体プレス密度とは、粉末を $1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で油圧プレスしたときの成型体の体積と重量から求めた見かけ密度を意味する。本発明による正極活物質は、従来のマンガンスピネル LiMn_2O_4 や、リチウム層状マンガ化合物、例えば LiMnO_2 の粉体プレス密度が高々約 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ であるのに比べて、粉体プレス密度が数段と高いため、電池の体積あたりの容量密度をこれまでのリチウム-マンガン酸化物正極活物質よりも著しく高くできる特徴も有する。

【0021】上記一般式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{O}_2$ において、xが0.30未満であると、安定なR-3m菱面体構造をとりにくくなるので好ましくない。また、xが0.65を超えると、安全性が低下するので好ましくない。xの特に好ましい範囲は0.40~0.55である。

【0022】金属元素Mは、Fe, Co, Cr, Al, Ti, Ga, In, Snのいずれかの金属元素原子であるのが充放電サイクル耐久性、安全性、容量等の向上が図れるので好ましい。M原子の添加量yは $0 \leq y \leq 0.20$ であり、好ましくは0.01~0.18、特に好ましくは0.05~0.16である。

【0023】また、本発明は、上記したリチウム二次電池正極活物質用リチウム含有遷移金属複合酸化物を製造するにあたって、ニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合化合物とリチウム化合物とを混合し、この混合物を不活性雰囲気中で500~1000℃で焼成することを特徴としている。反応に使用するリチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウムが好ましく例示される。

【0024】ニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合化合物としては、ニッケル-マンガン-金属元素M塩水溶液とアルカリ金属水酸化合物とアンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的または間欠的に反応系に供給し、その反応系の温度を30~70℃の範囲内の一定温度とし、かつ、pHを10~13の範囲内の一定値に保持した状態で反応を進行させ、一般式 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y(\text{OH})_z$ (ただし、 $0.30 \leq x \leq 0.65$, $0 \leq y \leq 0.20$, $2 \leq p \leq 4$ である。MはFe, Co, Cr, Al, Ti, Ga, In, Snのいずれかから選択される。)で表されるニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合水酸化合物を析出させて得られる

(4)

特開2002-145623

5

ほぼ球状の粒子形状を有するニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合水酸化物、もしくは上記ニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合水酸化物に酸化剤を作用させて得られるニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合オキシ水酸化物、または上記ニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合水酸化物もしくは上記ニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合オキシ水酸化物を焼成して得られるニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合酸化物のいずれかであることが特に好ましい。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の複合酸化物は、例えばニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合水酸化物、ニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合オキシ水酸化物あるいはニッケル-マンガン-金属元素M共沈複合酸化物から選ばれるニッケル-マンガン-金属元素M共沈化合物粉末と、リチウム化合物粉末（好ましくは、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム）との混合物を不活性ガス雰囲気下で固相法500～1000℃にて5～40時間焼成することにより得られる。

【0026】温度範囲は、特に好ましくは750～950℃である。また、酸素含有雰囲気、例えば大気中で焼成すると、所望のマンガン-ニッケル-金属元素Mの平均価数が高くなるので好ましくない。本発明に規定するマンガン-ニッケル-金属元素Mの平均価数2.70～2.97が得られる限りにおいて、不活性ガス中に低濃度の酸素を含有していてもよい。かかる許容酸素濃度は焼成温度と活物質組成にも依存するが、例えば、1%以下、1000ppm以下、10ppm以下等が適宜採用される。

【0027】本発明の複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチエンブラック等のカーボン系導電材と結合材とを混合することにより、正極合剤が形成される。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。本発明の複合酸化物の粉末と導電材と結合材ならびに結合材の溶媒または分散媒からなるスラリーをアルミニウム箔等の正極集電体に塗工・乾燥およびプレス圧延せしめて正極活物質層を正極集電体上に形成する。

【0028】本発明の複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

【0029】上記炭酸エステルを単独でも2種以上を混合して使用してもよい。また、他の溶媒と混合して使用

6

してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社製カイナー）、フッ化ビニリデン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としても良い。

【0030】溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、

10 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を上記溶媒または溶媒含有ポリマーに0.2～2.0mol/Lの濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5～1.5mol/Lが選定される。セパレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンフィルムが使用される。

【0031】負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

【0032】炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壌黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

【0033】正極及び負極は、活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることが好ましい。本発明の複合酸化物を用いるリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

【0034】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例1～9および比較例1～3について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0035】《実施例1》硫酸ニッケルと硫酸マンガンを含む金属硫酸塩水溶液、アンモニア水溶液、苛性ソーダ水溶液を反応槽内のpHが11.35になるように連続的に供給した。温度は50℃に保持した。反応後、スラリーを濾過・水洗・乾燥して球状で平均粒径8μmのニッケル-マンガン共沈水酸化物粉体を得た。このニッケル-マンガン共沈水酸化物粉体を550℃で大

50

(5)

特開2002-145623

7

気中で焼成・粉碎し、ニッケル-マンガン共沈酸化物粉末を得た。このニッケル-マンガン共沈酸化物粉末と水酸化リチウム粉末とを混合し、窒素ガス雰囲気中830℃で焼成・粉碎して平均粒径7μmのLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。リートベルト解析により、a軸の格子定数は2.902Å、c軸の格子定数は14.32Åであった。また、この粉末について、FeSO₄とKMnO₄を用いた酸化還元滴定とキレート滴定によりニッケルとマンガンの平均価数を求めたところ2.917であった。この粉末の比表面積は0.78m²/gであった。得られたLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂粉末を1t/cm²の圧力で油圧プレスして体積と重量から粉体プレス密度を求めたところ3.15g/cm³であった。このLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂粉末と、アセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンとを83/10/7の重量比でN-メチルピロリドンを加えつつボールミル混合し、スラリーとした。このスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔正極集電体上に塗布し、150℃にて乾燥してN-メチルピロリドンを除去した。しかる後に、ロールプレス圧延をして正極体を得た。セパレータには厚さ25μmの多孔質ポリエチレンを用い、厚さ300μmの金属リチウム箔を負極に用い負極集電体にニッケル箔を使用し、電解液には1M LiPF₆/EC+DEC(1:1)を用いてコインセル2030型をアルゴングローブボックス内で組立てた。そして、60℃の温度雰囲気下で、正極活物質1gにつき30mAで4.3Vまで定電流充電し、正極活物質1gにつき30mAにて2.7Vまで定電流放電して充放電サイクル試験を30回行ない、2回充放電後の放電容量と30回充放電後の放電容量との比率から容量維持率を求めた。また、電池安全性評価のため、同じ正極とセパレータと負極と電解液を用い、簡易型密閉セルをアルゴングローブボックス内で組立てた。この簡易型セルを50℃の温度雰囲気下で4.3Vまで充電した後セルを室温下で解体し、正極をエチレンカーボネートとともに密閉容器に入れて試料となし、示差走査熱量測定装置を用い、昇温せしめた時の発熱開始温度を求めた。初期容量は149mAh/g、容量維持率は92%、発熱開始温度は283℃であった。

【0036】《実施例2》金属硫酸塩水溶液として、硫酸ニッケル、硫酸マンガンおよび硫酸コバルトを含有する金属硫酸塩水溶液を用いた他は、上記実施例1と同様にして平均粒径8μmのニッケル-マンガン-コバルト共沈水酸化物粉末を得た。このニッケル-マンガン-コバルト共沈水酸化物粉末を550℃で大気中で焼成・粉碎し、ニッケル-マンガン-コバルト共沈酸化物粉末を得た。このニッケル-マンガン-コバルト共沈酸化物粉末と水酸化リチウム粉末を混合し、窒素ガス雰囲気中8

8

30℃で焼成・粉碎して平均粒径6μmのLiNi_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.10}O₂を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。リートベルト解析により、a軸の格子定数は2.903Å、c軸の格子定数は14.34Åであった。また、この粉末について、上記実施例1と同様にニッケルとマンガンとコバルトの平均価数を求めたところ2.873であった。この粉末の比表面積は0.79m²/gであった。粉体プレス密度は3.08g/cm³であった。上記実施例1のLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂の代わりにLiNi_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.10}O₂を使用した他は、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価した。初期容量は155mAh/g、容量維持率は96%、発熱開始温度は275℃であった。

【0037】《実施例3》上記実施例2の金属硫酸塩水溶液中の硫酸コバルトの代わりに硫酸アルミニウムを使用した他は、上記実施例2と同様にニッケル-マンガン-アルミニウム共沈酸化物を合成し、ついで上記実施例1と同様に平均粒径5μmのリチウム-ニッケル-マンガン-アルミニウム複合酸化物粉末(LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Al_{0.10}O₂)を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。リートベルト解析により、a軸の格子定数は2.896Å、c軸の格子定数は14.29Åであった。また、この粉末について、上記実施例1と同様にニッケルとマンガンとコバルトの平均価数を求めたところ2.923であった。この粉末の比表面積は0.85m²/gであった。粉体プレス密度は3.07g/cm³であった。上記実施例1のLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂の代わりにLiNi_{0.45}Mn_{0.45}Al_{0.10}O₂を使用した他は、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価した。初期容量は150mAh/g、容量維持率は94%、発熱開始温度は286℃であった。

【0038】《実施例4》上記実施例2の金属硫酸塩水溶液中の硫酸コバルトの代わりに硫酸鉄を使用した他は、上記実施例2と同様にニッケル-マンガン-鉄共沈酸化物を合成し、ついで上記実施例1と同様に平均粒径5μmのリチウム-ニッケル-マンガン-鉄複合酸化物粉末(LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Fe_{0.10}O₂)を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。リートベルト解析により、a軸の格子定数は2.901Å、c軸の格子定数は14.33Åであった。また、この粉末について、上記実施例1と同様にニッケルとマンガンとコバルトの平均価数を求めたところ2.927であった。この粉末の比表面積は0.83m²/gであった。粉体プレス密度は3.05g/cm³であった。上記実施例1のLiNi_{0.50}Mn

(6)

特開2002-145623

9

0.50 O₂ の代わりにLiNi_{0.45}Mn_{0.45}Fe_{0.10}O₂ を使用した他は、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価した。初期容量は151mAh/g、容量維持率は94%、発熱開始温度は280℃であった。

【0039】《実施例5》上記実施例2の金属硫酸塩水溶液中の硫酸コバルトの代わりに硫酸チタンを使用した他は、上記実施例2と同様にニッケル-マンガン-チタン共沈水酸化物を合成し、ついで上記実施例1と同様に平均粒径5μmのリチウム-ニッケル-マンガン-チタン複合酸化物粉末(LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Ti_{0.10}O₂)を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。リートベルト解析により、a軸の格子定数は2.904Å、c軸の格子定数は14.34Åであった。また、この粉末について、上記実施例1と同様にニッケルとマンガンとコバルトの平均価数を求めたところ2.918であった。この粉末の比表面積は0.75m²/gであった。粉体プレス密度は3.11g/cm³であった。上記実施例1のLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂の代わりにLiNi_{0.45}Mn_{0.45}Ti_{0.10}O₂を使用した他は、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価した。初期容量は151mAh/g、容量維持率は94%、発熱開始温度は285℃であった。

【0040】《実施例6》上記実施例2の金属硫酸塩水溶液中の硫酸コバルトの代わりに硫酸クロムを使用した他は、上記実施例2と同様にニッケル-マンガン-クロム共沈水酸化物を合成し、ついで上記実施例1と同様に平均粒径5μmのリチウム-ニッケル-マンガン-クロム複合酸化物粉末(LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Cr_{0.10}O₂)を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。リートベルト解析により、a軸の格子定数は2.902Å、c軸の格子定数は14.32Åであった。また、この粉末について、上記実施例1と同様にニッケルとマンガンとコバルトの平均価数を求めたところ2.920であった。この粉末の比表面積は0.79m²/gであった。粉体プレス密度は3.14g/cm³であった。上記実施例1のLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂の代わりにLiNi_{0.45}Mn_{0.45}Cr_{0.10}O₂を使用した他は、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価した。初期容量は153mAh/g、容量維持率は94%、発熱開始温度は288℃であった。

【0041】《実施例7》上記実施例2の金属硫酸塩水溶液中の硫酸コバルトの代わりに硫酸ガリウムを使用した他は、上記実施例2と同様にニッケル-マンガン-ガリウム共沈水酸化物を合成し、ついで上記実施例1と同様に平均粒径5μmのリチウム-マンガン-ガリウム複

10

合酸化物粉末(LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Ga_{0.10}O₂)を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3mの菱面体層状岩塩型構造であることが判った。リートベルト解析により、a軸の格子定数は2.899Å、c軸の格子定数は14.30Åであった。また、この粉末について、上記実施例1と同様にニッケルとマンガンとコバルトの平均価数を求めたところ2.923であった。この粉末の比表面積は0.75m²/gであった。粉体プレス密度は3.06g/cm³であった。上記実施例1のLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂の代わりにLiNi_{0.45}Mn_{0.45}Ga_{0.10}O₂を使用した他は、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価した。初期容量は150mAh/g、容量維持率は93%、発熱開始温度は281℃であった。

【0042】《実施例8》上記実施例2の金属硫酸塩水溶液中の硫酸コバルトの代わりに硫酸インジウムを使用した他は、上記実施例2と同様にニッケル-マンガン-インジウム共沈水酸化物を合成し、ついで上記実施例1と同様に平均粒径5μmのリチウム-マンガン-インジウム複合酸化物粉末(LiNi_{0.45}Mn_{0.45}In_{0.10}O₂)を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3mの菱面体層状岩塩型構造であることが判った。リートベルト解析により、a軸の格子定数は2.922Å、c軸の格子定数は14.36Åであった。また、この粉末について、上記実施例1と同様にニッケルとマンガンとコバルトの平均価数を求めたところ2.932であった。この粉末の比表面積は0.71m²/gであった。粉体プレス密度は3.13g/cm³であった。上記実施例1のLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂の代わりにLiNi_{0.45}Mn_{0.45}In_{0.10}O₂を使用した他は、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価した。初期容量は155mAh/g、容量維持率は95%、発熱開始温度は282℃であった。

【0043】《実施例9》上記実施例2の金属硫酸塩水溶液中の硫酸コバルトの代わりに硫酸錫を使用した他は、上記実施例2と同様にニッケル-マンガン-錫共沈水酸化物を合成し、ついで上記実施例1と同様に平均粒径5μmのリチウム-マンガン-錫複合酸化物粉末(LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Sn_{0.10}O₂)を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3mの菱面体層状岩塩型構造であることが判った。リートベルト解析により、a軸の格子定数は2.910Å、c軸の格子定数は14.35Åであった。また、この粉末について、実施例1と同様にニッケルとマンガンとコバルトの平均価数を求めたところ2.900であった。この粉末の比表面積は0.85m²/gであった。粉体プレス密度は3.10g/cm³であった。上記実施例1のLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂の代わりに

(7)

特開2002-145623

11

LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Sn_{0.10}O₂を使用した他は、上記実施例1と同様にして正極体および電池を作製し特性を評価した。初期容量は152mAh/g、容量維持率は94%、発熱開始温度は284℃であった。

【0044】(比較例1)上記実施例1と同様にニッケル-マンガン共沈酸化物を合成し、ついでこのニッケル-マンガン共沈酸化物粉末と水酸化リチウム粉末を混合し、大気中830℃で8時間焼成・粉碎して平均粒径7μmのLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。リートベルト解析により、a軸の格子定数は2.888Å、c軸の格子定数は14.32Åであった。また、この粉末について、上記実施例1と同様にしてニッケルとマンガンの平均価数を求めたところ2.997であった。この粉末の比表面積は9.62m²/gであった。粉体プレス密度は2.42g/cm³であった。上記実施例1のLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂の代わりに大気中焼成により得られたこのLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂を使用した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。初期容量は149mAh/g、容量維持率は92%、発熱開始温度は238℃であった。

【0045】(比較例2)上記実施例2と同様にニッケル-マンガン-コバルト共沈酸化物を合成し、ついでこのニッケル-マンガン共沈酸化物粉末と水酸化リチウム粉末を混合し、大気中830℃で8時間焼成・粉碎して平均粒径7μmのLiNi_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.10}O₂を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。リートベルト解析により、a軸の格子定数は2.892Å、c軸の格子定数は14.32Å、平均粒径は2.917μm、比表面積は0.78m²/g、粉体プレス密度は3.15g/cm³、初期容量は149mAh/g、容量維持率は92%、発熱開始温度は263℃であった。

12

*定数は2.885Å、c軸の格子定数は14.31Åであった。また、この粉末について、上記実施例1と同様にしてニッケルとマンガンの平均価数を求めたところ2.986であった。この粉末の比表面積は9.89m²/gであった。粉体プレス密度は2.41g/cm³であった。上記実施例1のLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂の代わりに大気中焼成により得られたこのLiNi_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.10}O₂を使用した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。初期容量は153mAh/g、容量維持率は95%、発熱開始温度は229℃であった。

【0046】(比較例3)上記実施例2の金属硫酸塩水溶液中の硫酸ニッケルと硫酸マンガンの濃度を変えて、上記実施例2と同様にニッケル-マンガン-コバルト共沈酸化物を合成し、ついで上記比較例2と同様に大気中焼成により、平均粒径5μmのリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト複合酸化物粉末(LiNi_{0.70}Mn_{0.20}Co_{0.10}O₂)を合成した。この粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが判った。また、この粉末について、上記実施例1と同様にしてニッケルとマンガンの平均価数を求めたところ3.002であった。この粉末の比表面積は1.26m²/gであった。上記実施例1のLiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂の代わりにLiNi_{0.70}Mn_{0.20}Co_{0.10}O₂を使用した他は、上記実施例1と同様に正極体および電池を作製し特性を評価した。初期容量は180mAh/g、容量維持率は87%、発熱開始温度は181℃であった。

【0047】参考までに、上記実施例1~9と比較例1~3の結果を次表にまとめて示す。

【表1】

	a軸の格子定数 (Å)	c軸の格子定数 (Å)	平均粒径 (μm)	比表面積 (m ² /g)	粉体プレス密度 (g/cm ³)	初期容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	発熱開始温度 (℃)
実施例1	2.902	14.32	2.917	0.78	3.15	149	92	263
実施例2	2.903	14.34	2.878	0.79	3.08	155	96	275
実施例3	2.896	14.29	2.923	0.85	3.07	150	94	266
実施例4	2.901	14.33	2.927	0.83	3.05	151	94	260
実施例5	2.904	14.34	2.919	0.75	3.11	151	94	265
実施例6	2.902	14.32	2.920	0.78	3.14	153	94	268
実施例7	2.899	14.30	2.923	0.76	3.06	150	93	261
実施例8	2.922	14.36	2.882	0.71	3.13	155	95	262
実施例9	2.910	14.35	2.900	0.85	3.10	152	94	264
比較例1	2.888	14.32	2.967	0.82	2.42	149	92	238
比較例2	2.885	14.31	2.986	0.89	2.41	153	95	229
比較例3	—	—	3.002	1.26	—	180	87	181

【0048】

【発明の効果】本発明のリチウム含有ニッケル-マンガン-金属元素M複合酸化物を、リチウム二次電池の正極

活物質として用いることにより、使用可能な電圧範囲が広く、充放電サイクル耐久性が良好であるとともに、容量が高くかつ安全性の高い電池が得られる。

(8)

特開2002-145623

フロントページの続き

(72)発明者 木村 貴志
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号
セイミケミカル株式会社内
(72)発明者 三原 卓也
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号
セイミケミカル株式会社内
(72)発明者 湯川 めぐみ
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号
セイミケミカル株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB05 AC06 AD06
AE05
5H029 AK03 AL01 AL02 AL04 AL06
AL07 AL12 AM03 AM05 AM07
CJ02 CJ03 CJ08 CJ11 CJ28
DJ16 DJ17 HJ02 HJ07 HJ08
HJ13 HJ14
5H050 AA07 AA08 AA15 BA17 CA08
FA19 GA02 GA03 GA10 GA11
GA27 HA02 HA07 HA08 HA13
HA14

Searching PAJ

1/1 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-145623

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C01G 53/00
// H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-337008

(71)Applicant : SEIMI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.11.2000

(72)Inventor : KAZUHARA MANABU
SUNAHARA KAZUO
KIMURA TAKASHI
MIHARA TAKUYA
YUGAWA MEGUMI

(54) LITHIUM-CONTAINING TRANSITION METAL MULTIPLE OXIDE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive electrode active material for a lithium secondary cell having a wide usable voltage range, the excellent durability against charge/discharge cycle, high capacity and safety.

SOLUTION: The lithium-containing transition metal multiple oxide, in which the average number of valency of nickel-manganese-metal element M in a lithium-containing nickel-manganese-metal element M multiple oxide for a lithium secondary cell is 2.700-2.970, is used as the positive electrode active material for the lithium secondary cell. The lithium-containing nickel-manganese-metal element M multiple oxide for a lithium secondary cell is formed by firing a nickel-manganese-metal element M multiple compound and a lithium compound and is expressed by a general formula, $\text{LiNixMn}_{1-x-y}\text{MyO}_2$ (where, (x) and (y) are respectively $0.30 \leq x \leq 0.65$, $0 \leq y \leq 0.2$ and M represent a metal element selected from Fe, Co, Cr, Al, Ti, Ga, In and Sn).

JP,2002-145623,A [CLAIMS]

1/1 ページ

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (however, it is $0.30 \leq x \leq 0.65$ and $0 \leq y \leq 0.20$.) A metallic element as which M is chosen from Fe, Co, Cr, aluminum, Ti, Ga, In, or Sn. It is expressed, A lithium containing transition metal multiple oxide for lithium secondary battery positive active material, wherein average valences of an element which consists of nickel, manganese, and the metallic element M are 2.700-2.970.

[Claim 2] The lithium containing transition metal multiple oxide according to claim 1, wherein it is R-3-m rhombohedron structure and specific surface area is below $2\text{-m}^2/\text{g}$.

[Claim 3] The lithium containing transition metal multiple oxide according to claim 1 or 2, wherein a grating constant of an a-axis is 2.895-2.925Å and a grating constant of c axis is 14.28-14.38Å.

[Claim 4] A lithium containing transition metal multiple oxide given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 3, wherein exothermic starting temperature is not less than 255 **.

[Claim 5] A lithium containing transition metal multiple oxide given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 4, wherein granular material press density is more than 2.9 g/cm^3 .

[Claim 6] It is the method of manufacturing a lithium containing transition metal multiple oxide of a statement in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 5, A manufacturing method of a lithium containing transition metal multiple oxide mixing a nickel manganese metallic element M coprecipitation conjugated compound and a lithium compound, and calcinating this mixture at 500-1000 ** in an inert atmosphere.

[Translation done.]

JP,2002-145623,A [DETAILED DESCRIPTION]

1/9 ページ

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the improved lithium containing transition metal multiple oxide which is used as positive active material of a lithium secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the expectation for small size and the nonaqueous electrolyte secondary battery which is lightweight and has high energy density is growing as portable-izing of apparatus and cordless making progress. The multiple oxide of lithium, such as LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , and LiMnO_2 , and a transition metal is known by the active material for nonaqueous electrolyte secondary batteries.

[0003]Research of the multiple oxide of lithium and manganese is briskly done in it as a cheap material whose safety is especially high these days. These are used for positive active material and development of the nonaqueous electrolyte secondary battery of the high tension by combining negative electrode active material, such as occlusion and a carbon material which can be emitted, and high energy density is furthered in lithium.

[0004]Generally, the positive active material used for a nonaqueous electrolyte secondary battery becomes lithium which is main active material from the multiple oxide which made transition metals including cobalt, nickel, and manganese dissolve. With kinds of the transition metal used, electrode characteristics, such as electric capacity, reversibility, operating potential, and safety, change.

[0005]For example, the nonaqueous electrolyte secondary battery which used for positive active material the R-3-m rhombohedron halite laminar multiple oxide which made cobalt and nickel dissolve like LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. While being able to attain 140 - 160 mAh/g and 180 - 200 mAh/g, and comparatively high capacity density, respectively, high voltage regions, such as 2.7-4.3V, show good reversibility.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, when a cell is warmed, since the problem on which a cell generates heat easily by the reaction of the positive active material at the time of charge and an electrolysis solution solvent, cobalt used as a raw material, and nickel are expensive, there is a problem to which the cost of an active material becomes high.

[0007]The proposal of $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ is made by JP,10-027611,A that the characteristic of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ should be improved. Although the proposal is made by JP,10-81521,A about the manufacturing method of the nickel manganese 2 element-system hydroxide raw material for lithium cells which has specific particle size distribution, In which thing, the positive active material with which it is simultaneously satisfied of three persons of charge-and-discharge capacity, cycle durability, and safety is not obtained.

[0008] LiMnO_2 of a prismatic crystal Pmm system or a monoclinic C2-/m system, The cell using $\text{LiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ or $\text{LiMn}_{0.9}\text{aluminum}_{0.1}\text{O}_2$. Although safety is high and there is an example which initial capacity reveals highly, change of the crystal structure accompanying a charging and

JP,2002-145623,A [DETAILED DESCRIPTION]

2/9 ページ

discharging cycle takes place easily, and there is a problem which becomes insufficient [cycle durability].

[0009] The proposal of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ should do to each gazette of JP,5-283076,A, JP,8-171910,A, JP,2000-294240,A, and JP,2000-223157,A. Although the proposal of $\text{LiCo}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{Ni}_{1-(b+c+d)}\text{O}_2$ is made by JP,11-25957,A, that with which all are satisfied of both capacity charge-

and-discharge cycle durability and safety per capacity and volume per weight is not obtained. [0010] It was made in order that this invention might solve such a technical problem, and the purpose has high capacity and there is in providing the high safety positive electrode material for nonaqueous electrolyte secondary batteries excellent in charge-and-discharge cycle durability.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention is general formula $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (however, it is $0.30 \leq x \leq 0.65$ and $0 \leq y \leq 0.20$). Metallic element as which M is chosen from Fe, Co, Cr, aluminum, Ti, Ga, In, or Sn. It is expressed, A lithium containing transition metal multiple oxide for lithium secondary battery positive active material (henceforth "a multiple oxide of this invention"), wherein average valences of an element which consists of nickel, manganese, and the metallic element M are 2.700-2.970 is provided.

[0012] As a result of active oxygen's consisting is easy to be emitted of anodes when a cell is charged if the above-mentioned average valence is larger than 2.970, since it is easy to follow oxidation reaction of an electrolysis solution and the safety of a cell falls, it is not desirable.

[0013] Since it becomes impossible to be precisely filled up as a result of growth of an aggregated particle crystal growth is late and according to condensation of a crystal becoming slow at lithiation reaction time, if the above-mentioned average valence is larger than 2.970 when press molding of the active material is carried out, Since capacity per volume falls, or specific surface area of active material powder becomes high and the dissolution to an electrolysis solution of manganese takes place easily, it is not desirable.

[0014] In another side, if the above-mentioned average valence is smaller than 2.700, since capacity per weight will fall, it is not desirable. In this invention, especially desirable average valences are 2.850-2.950.

[0015] As for specific surface area of a multiple oxide of this invention, it is preferred that it is below $2\text{-m}^2/\text{g}$. If specific surface area exceeds $2\text{-m}^2/\text{g}$, since cell capacity falls temporally, in what is called a rocking chair [which it becomes easy to dissolve manganese in an anode in an electrolysis solution at the time of elevated-temperature use of a cell, and uses a carbon material especially for a negative electrode] type lithium ion battery, it is not desirable. Below $1\text{-m}^2/\text{g}$ of especially specific surface area is preferred.

[0016] As for a multiple oxide of this invention, it is preferred that it is an active material which has R-3-m rhombohedron structure from a field of charge-and-discharge cycle durability especially. In this invention, it is still more preferred that a grating constant of an a-axis in R-3-m rhombohedron structure is 2.895-2.925Å, and a grating constant of c axis is 14.28-14.38Å. Since the safety of a cell, etc. will fall if a grating constant separates from this range, it is not desirable.

[0017] Exothermic starting temperature is not less than 255 **, and, as for this point, a multiple oxide of this invention is mentioned to one of the features of this invention. When exothermic starting temperature washes with a solvent an anode charged at 50 ** 4.3V by having made lithium into a counter electrode and carries out temperature up with ethylene carbonate, it means temperature by which a reaction with an electrolysis solution is started. [as used in this invention]

[0018] According to this invention, positive active material with high safety with exothermic starting temperature specially high as mentioned above is provided. Namely, exothermic starting temperature of the conventional LiCoO_2 at around 155 **. Exothermic starting temperature is around 175 ** as for a case of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. To exothermic starting temperature of LiMn_2O_4

being around 235 **, since a multiple oxide of this invention is as remarkable as not less than 255 ** and its exothermic starting temperature is high compared with them, the safety of a cell is improved.

[0019] According to this, it is preferred that it is more than 2.9 g/cm^3 , and granular material press density of a multiple oxide of this invention mixes a binder and a solvent to active material powder, makes them with a slurry, and coating and desiccation, and when it presses, it can make capacity per volume high at charge collector aluminum foil. Especially desirable granular material press density is more than 3.1 g/cm^3 .

[0020] Granular material press density in this invention means apparent density gravity which calculated powder from volume and weight of a molding body when the hydraulic press was carried out by a pressure of 1 t/cm^2 . Positive active material by this invention The conventional manganese spinel LiMn_2O_4 , a lithium layer-like manganese compound, for example, granular material press density of LiMnO_2 , — at most, since granular material press density is as high as several steps compared with being about 2.6 g/cm^3 . It also has the feature which can make capacity density per volume of a cell remarkably higher than old lithium manganic acid ghost positive active material.

[0021] In the above-mentioned general formula $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y\text{O}_2$, since it becomes it difficult to take a stable R-3-m rhombohedron structure that x is less than 0.30, it is not desirable. If x exceeds 0.65, since safety will fall, it is not desirable. Especially the desirable ranges of x are 0.40–0.55.

[0022] Since that it is one metallic element atom of Fe, Co, Cr, aluminum, Ti, Ga, In, and Sn can aim at improvement in charge-and-discharge cycle durability, safety, capacity, etc., the metallic element M is preferred. the addition y of M atom is $0 \leq y \leq 0.20$ — desirable — 0.01 to 0.18 — it is 0.05–0.16 especially preferably.

[0023] This invention is in charge of manufacturing the above-mentioned lithium containing transition metal multiple oxide for lithium secondary battery positive active material. A nickel manganese metallic element M coprecipitation conjugated compound and a lithium compound are mixed, and it is characterized by calcinating this mixture at 500–1000 ** in an inert atmosphere. As a lithium compound used for a reaction, lithium hydroxide, lithium carbonate, and lithium oxide are illustrated preferably.

[0024] As a nickel manganese metallic element M coprecipitation conjugated compound, A nickel manganese metallic element M salt water solution, an alkaline metal hydroxy compound, and an ammonium ion supply body are supplied to the system of reaction continuously or intermittently, respectively. A reaction is advanced, where it made temperature of the system of reaction into constant temperature within the limits of 30–70 ** and pH is held to constant value of 10–13 within the limits, General formula nickel $\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y(\text{OH})_p$ (however, it is $0.30 \leq x \leq 0.65$, $0 \leq y \leq 0.20$, and $2 \leq p \leq 4$.) M is chosen from Fe, Co, Cr, aluminum, Ti, Ga, In, or Sn. Nickel manganese metallic element M coprecipitation compound hydroxide which has the almost spherical particle shape acquired by making **** nickel manganese metallic element M coprecipitation compound hydroxide expressed. Or nickel manganese metallic element M coprecipitation compound oxy hydroxide produced by making an oxidizer act on the above-mentioned nickel manganese metallic element M coprecipitation compound hydroxide. Or it is preferred that it is especially either of the nickel manganese metallic element M coprecipitation multiple oxides produced by calcinating the above-mentioned nickel manganese metallic element M coprecipitation compound hydroxide or the above-mentioned nickel manganese metallic element M coprecipitation compound oxy hydroxide.

[0025]

[Embodiment of the Invention] The multiple oxide of this invention, for example Nickel manganese metallic element M coprecipitation compound hydroxide, The nickel manganese metallic element M coprecipitation compound powder chosen from nickel manganese metallic element M coprecipitation compound oxy hydroxide or a nickel manganese metallic element M

JP.2002-145623,A [DETAILED DESCRIPTION]

4/9 ページ

coprecipitation multiple oxide, It is obtained by calcinating a mixture with lithium compound powder (preferably lithium hydroxide, lithium carbonate, lithium oxide) by 500-1000 °C of solid phase techniques under an inert gas atmosphere for 5 to 40 hours.

[0026] A temperature requirement is 750-950 °C especially preferably. If it calcinates in an oxygen containing atmosphere, for example, the atmosphere, since the average valence of the desired manganese nickel metal element M will become high, it is not desirable. As long as the average valences 2.70-2.97 of the manganese nickel metal element M specified to this invention are obtained, low-concentration oxygen may be contained in inactive gas. Although it depends for this allowable oxygen density also on calcination temperature and an active material presentation, 1000 ppm or less, 10 ppm or less, etc. are adopted suitably 1% or less, for example.

[0027] Positive electrode mixture is formed by mixing a carbon system conducting material and binding material, such as acetylene black, black lead, and Ketchen black, to the powder of the multiple oxide of this invention. Polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, polyamide, carboxymethyl cellulose, an acrylic resin, etc. are used for binding material. the slurry which consists of the solvent or carrier fluid of the powder of the multiple oxide of this invention, a conducting material, binding material, and binding material — positive pole collectors, such as aluminium foil, — coating — it dries and rolls [press] and a positive active material layer is formed on a positive pole collector.

[0028] In the lithium cell using the multiple oxide of this invention as positive active material, carbonic ester is preferred as a solvent of an electrolytic solution. Carbonic ester can use both annular and a chain. Propylene carbonate, ethylene carbonate, etc. are illustrated as cyclic carbonate. As chain carbonic ester, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, methylpropyl carbonate, methylisopropyl carbonate, etc. are illustrated.

[0029] It may be independent, or the above-mentioned carbonic ester may be used for two or more sorts, mixing. It may be used mixing with other solvents. If chain carbonic ester and cyclic carbonate are used together depending on the material of negative electrode active material, a discharge characteristic, cycle durability, and charge and discharge efficiency may be improvable. It is good also as a gel polymer electrolyte by adding a fluorination vinylidene-hexafluoropropylene copolymer (for example, Kiner by Atochem), and a fluorination vinylidene-perfluoro propylvinyl ether copolymer to these organic solvents, and adding the following solute.

[0030] As a solute, ClO_4^- , CF_3SO_3^- . It is preferred to use any one or more sorts of the lithium salt which uses BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CF_3CO_2^- , $2(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$, etc. as an anion. As for an above-mentioned electrolytic solution or polymer electrolyte, it is preferred to add the electrolyte which consists of lithium salt by the concentration of 0.2 - 2.0 mol/L to the above-mentioned solvent or solvent content polymer. If it deviates from this range, ionic conductivity will fall and electrolytic electrical conductivity will fall. 0.5 - 1.5 mol/L is selected more preferably. Porous polyethylene and a porous polypropylene film are used for a separator.

[0031] The material which emits [occlusion and] a lithium ion is used for negative electrode active material. Although the material in particular that forms negative electrode active material is not limited, an oxide, carbon compounds, a silicon carbide compound, a silicon oxide compound, a titanium sulfide, a boron carbide compound, etc. which made the subject the metal of a lithium metal, a lithium alloy, a carbon material, the periodic table 14, and 15 fellows, for example are mentioned.

[0032] As a carbon material, what carried out the pyrolysis of the organic matter on various pyrolysis conditions, an artificial graphite, natural graphite, soil black lead, expanded graphite, scaly graphite, etc. can be used. The compound which makes the tin oxide a subject can be used as an oxide. Copper foil, nickel foil, etc. are used as a negative pole collector.

[0033] As for an anode and a negative electrode, it is preferred to knead an active material with an organic solvent, to consider it as a slurry, and to obtain this slurry by applying, drying and pressing it in it to a metal foil collector. There are no restrictions in particular in the shape of the lithium cell using the multiple oxide of this invention. A sheet shaped (what is called film state), the letter of folding, a wound type closed-end cylindrical shape, a button form, etc. are chosen according to a use.

[0034]

[Example] Next, although concrete Examples 1-9 and the comparative examples 1-3 of this invention are explained, this invention is not limited to these examples.

[0035] <<Example 1>> The metal sulfate-water solution, aqueous ammonia solution, and caustic soda aqueous solution containing nickel sulfate and manganese sulfate were continuously supplied so that pH in a reaction vessel might be set to 11.35. Temperature was held at 50 °C.

After the reaction, the slurry was rinsed [filtration] and dried, it was spherical and the nickel manganese coprecipitation hydroxide granular material with a mean particle diameter of 8 micrometers was obtained. This nickel manganese coprecipitation hydroxide granular material was calcinated and ground in the atmosphere at 550 °C, and nickel manganese coprecipitation oxide powder was obtained. This nickel manganese coprecipitation oxide powder and lithium hydroxide powder were mixed, it calcinated and ground at 830 °C among a nitrogen gas atmosphere, and $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ with a mean particle diameter of 7 micrometers was

compounded. X-ray diffraction analysis by CuKalpha of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type structure. By the Rietveld analysis, the grating constant of 2.902 Å and c axis of the grating constant of the a-axis was 14.32Å. It was 2.917 when it asked for the average valence of nickel and manganese about this powder with the redox titration and the chelatometry which used FeSO_4 and KMnO_4 . The specific surface area of this

powder was $0.78\text{m}^2/\text{g}$. It was 3.15 g/cm^3 , when the hydraulic press of the obtained

$\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ powder was carried out by the pressure of 1 t/cm^2 and granular material press density was calculated from volume and weight. Ball mill mixing of this $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ powder,

and acetylene black and polyvinylidene fluoride was carried out adding N-methyl pyrrolidone by the weight ratio of 83/10/7, and it was considered as the slurry. This slurry was applied on the 20-micrometer-thick aluminium foil positive pole collector, it dried at 150 °C, and N-methyl pyrrolidone was removed. Roll press rolling was carried out to after an appropriate time, and the positive electrode body was obtained. Use 300-micrometer-thick metal lithium foil for a separator at a negative electrode using 25-micrometer-thick porous polyethylene, and nickel foil is used for a negative pole collector. To the electrolysis solution, the coin cell 2030 type was assembled within the argon glove box using $1\text{M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1). And constant current

charge is carried out to 4.3V at 30 mA per 1g of positive active material under a 60 °C temperature atmosphere. Constant current discharge was carried out to 2.7V at 30 mA per 1g of positive active material, the charge-and-discharge cycle test was done 30 times, and the capacity maintenance rate was searched for from the ratio of the service capacity after 2 times charge and discharge, and the service capacity after 30 times charge and discharge. The short form sealing cell was assembled within the argon glove box using the same anode and separator, the negative electrode, and the electrolysis solution for battery safety evaluation. After charging this short form cell to 4.3V under a 50 °C temperature atmosphere, the cell was disassembled under the room temperature, and it asked for exothermic starting temperature when putting the anode into the well-closed container and carrying out temperature up to a sample using nothing and a differential-scanning-calorimetry device with ethylene carbonate. As for initial capacity, 149 mAh/g and the capacity maintenance rate were 283 % in exothermic starting temperature 92%.

[0036] <<Example 2>> The metal sulfate-water solution containing nickel sulfate, manganese sulfate, and cobalt sulfate was used as a metal sulfate-water solution, and also the nickel manganese cobalt coprecipitation hydroxide granular material with a mean particle diameter of 8 micrometers was obtained like the above-mentioned Example 1. This nickel manganese cobalt coprecipitation hydroxide granular material was calcinated and ground in the atmosphere at 550 °C, and nickel manganese cobalt coprecipitation oxide powder was obtained. This nickel manganese cobalt coprecipitation oxide powder and lithium hydroxide powder were mixed, it calcinated and ground at 830 °C among a nitrogen gas atmosphere, and $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ with a mean particle diameter of 6 micrometers was compounded. X-ray diffraction analysis by

CuK α of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type structure. By the Rietveld analysis, the grating constant of 2.903 Å and c axis of the grating constant of the a-axis was 14.34Å. It was 2.873 when it asked for the average valence of nickel, manganese, and cobalt like the above-mentioned Example 1 about this powder. The specific surface area of this powder was 0.79m²/g. Granular material press density was 3.08 g/cm³. LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.10}O₂ was used instead of LiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂ of the above-mentioned Example 1,

and also the positive electrode body and the cell were produced like the above-mentioned Example 1, and the characteristic was evaluated. As for initial capacity, 155 mAh/g and the capacity maintenance rate were 275 ** in exothermic starting temperature 96%.

[0037]<<Example 3>> Used aluminum sulfate instead of cobalt sulfate in the metal sulfate-water solution of the above-mentioned Example 2, and also. A nickel manganese-aluminum coprecipitation oxide is compounded like the above-mentioned Example 2, Subsequently, lithium nickel manganese-aluminum multiple oxide powder (LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Al_{0.10}O₂) with a mean particle diameter of 5 micrometers was compounded like the above-mentioned Example 1. X-ray diffraction analysis by CuK α of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type structure. By the Rietveld analysis, the grating constant of 2.896 Å and c axis of the grating constant of the a-axis was 14.29Å. It was 2.923 when it asked for the average valence of nickel, manganese, and cobalt like the above-mentioned Example 1 about this powder. The specific surface area of this powder was 0.85m²/g. Granular material press density was 3.07 g/cm³. LiNi_{0.45}Mn_{0.45}aluminum_{0.10}O₂ was used instead of LiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂ of the above-

mentioned Example 1, and also the positive electrode body and the cell were produced like the above-mentioned Example 1, and the characteristic was evaluated. As for initial capacity, 150 mAh/g and the capacity maintenance rate were 286 ** in exothermic starting temperature 94%.

[0038]<<Example 4>> Used ferrous sulfate instead of cobalt sulfate in the metal sulfate-water solution of the above-mentioned Example 2, and also. The nickel ferromanganese coprecipitation oxide was compounded like the above-mentioned Example 2, and, subsequently lithium nickel ferromanganese multiple oxide powder (LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Fe_{0.10}O₂) with a mean particle diameter of

5 micrometers was compounded like the above-mentioned Example 1. X-ray diffraction analysis by CuK α of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type structure. By the Rietveld analysis, the grating constant of 2.901 Å and c axis of the grating constant of the a-axis was 14.33Å. It was 2.927 when it asked for the average valence of nickel, manganese, and cobalt like the above-mentioned Example 1 about this powder. The specific surface area of this powder was 0.83m²/g. Granular material press density was 3.05 g/cm³.

LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Fe_{0.10}O₂ was used instead of LiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂ of the above-mentioned Example 1, and also the positive electrode body and the cell were produced like the above-mentioned Example 1, and the characteristic was evaluated. As for initial capacity, 151 mAh/g and the capacity maintenance rate were 280 ** in exothermic starting temperature 94%.

[0039]<<Example 5>> Used titanium sulfate instead of cobalt sulfate in the metal sulfate-water solution of the above-mentioned Example 2, and also. Nickel manganese-titanium coprecipitation hydroxide was compounded like the above-mentioned Example 2, and, subsequently lithium nickel manganese-titanium multiple oxide powder (LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Ti_{0.10}O₂) with a mean particle diameter

of 5 micrometers was compounded like the above-mentioned Example 1. X-ray diffraction analysis by CuK α of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type structure. By the Rietveld analysis, the grating constant of 2.904 Å and c axis of the grating constant of the a-axis was 14.34Å. It was 2.918 when it asked for the average valence of nickel, manganese, and cobalt like the above-mentioned Example 1 about this powder. The specific surface area of this powder was 0.75m²/g. Granular material press density was 3.11 g/cm³.

LiNi_{0.45}Mn_{0.45}Ti_{0.10}O₂ was used instead of LiNi_{0.50}Mn_{0.50}O₂ of the above-mentioned Example 1, and also the positive electrode body and the cell were produced like the above-mentioned Example 1, and the characteristic was evaluated. As for initial capacity, 151 mAh/g and the

capacity maintenance rate were 285 ** in exothermic starting temperature 94%.

[0040]<<Example 6>> Used the chromium sulfate instead of cobalt sulfate in the metal sulfate-water solution of the above-mentioned Example 2, and also. Nickel manganese chromium coprecipitation hydroxide was compounded like the above-mentioned Example 2, and, subsequently lithium nickel manganese chromium multiple oxide powder ($\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_2$) with a mean particle diameter of 5 micrometers was compounded like the above-mentioned Example 1. X-ray diffraction analysis by CuKalpha of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type structure. By the Rietveld analysis, the grating constant of 2.902 Å and c axis of the grating constant of the a-axis was 14.32Å. It was 2.920 when it asked for the average valence of nickel, manganese, and cobalt like the above-mentioned Example 1 about this powder. The specific surface area of this powder was $0.79\text{m}^2/\text{g}$. Granular material press density was 3.14 g/cm^3 . $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_2$ was used instead of

$\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ of the above-mentioned Example 1, and also the positive electrode body and the cell were produced like the above-mentioned Example 1, and the characteristic was evaluated. As for initial capacity, 153 mAh/g and the capacity maintenance rate were 288 ** in exothermic starting temperature 94%.

[0041]<<Example 7>> Used sulfuric acid gallium instead of cobalt sulfate in the metal sulfate-water solution of the above-mentioned Example 2, and also. Nickel manganese gallium coprecipitation hydroxide was compounded like the above-mentioned Example 2, and, subsequently lithium manganese gallium multiple oxide powder ($\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Ga}_{0.10}\text{O}_2$) with a mean particle diameter of 5 micrometers was compounded like the above-mentioned Example 1. X-ray diffraction analysis by CuKalpha of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type structure. By the Rietveld analysis, the grating constant of 2.899 Å and c axis of the grating constant of the a-axis was 14.30Å. It was 2.923 when it asked for the average valence of nickel, manganese, and cobalt like the above-mentioned Example 1 about this powder. The specific surface area of this powder was $0.75\text{m}^2/\text{g}$. Granular material press density was 3.06 g/cm^3 . $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Ga}_{0.10}\text{O}_2$ was used instead of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ of the above-mentioned

Example 1, and also the positive electrode body and the cell were produced like the above-mentioned Example 1, and the characteristic was evaluated. As for initial capacity, 150 mAh/g and the capacity maintenance rate were 281 ** in exothermic starting temperature 93%.

[0042]<<Example 8>> Used indium sulfate instead of cobalt sulfate in the metal sulfate-water solution of the above-mentioned Example 2, and also. The nickel manganese indium coprecipitation oxide was compounded like the above-mentioned Example 2, and, subsequently lithium manganese indium multiple oxide powder ($\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{In}_{0.10}\text{O}_2$) with a mean particle diameter of 5 micrometers was compounded like the above-mentioned Example 1. X-ray diffraction analysis by CuKalpha of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type structure. By the Rietveld analysis, the grating constant of 2.922 Å and c axis of the grating constant of the a-axis was 14.36Å. It was 2.932 when it asked for the average valence of nickel, manganese, and cobalt like the above-mentioned Example 1 about this powder. The specific surface area of this powder was $0.71\text{m}^2/\text{g}$. Granular material press density was 3.13 g/cm^3 . $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{In}_{0.10}\text{O}_2$ was used instead of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ of the above-mentioned

Example 1, and also the positive electrode body and the cell were produced like the above-mentioned Example 1, and the characteristic was evaluated. As for initial capacity, 155 mAh/g and the capacity maintenance rate were 282 ** in exothermic starting temperature 95%.

[0043]<<Example 9>> Used sulfuric acid tin instead of cobalt sulfate in the metal sulfate-water solution of the above-mentioned Example 2, and also. The nickel manganese tin coprecipitation oxide was compounded like the above-mentioned Example 2, and, subsequently lithium manganese tin multiple oxide powder ($\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$) with a mean particle diameter of 5 micrometers was compounded like the above-mentioned Example 1. X-ray diffraction analysis by CuKalpha of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type

structure. By the Rietveld analysis, the grating constant of 2.910 Å and c axis of the grating constant of the a-axis was 14.35Å. It was 2.900 when it asked for the average valence of nickel, manganese, and cobalt like Example 1 about this powder. The specific surface area of this powder was 0.85m²/g. Granular material press density was 3.10 g/cm³. $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_2$

was used instead of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ of the above-mentioned Example 1, and also the positive electrode body and the cell were produced like the above-mentioned Example 1, and the characteristic was evaluated. As for initial capacity, 152 mAh/g and the capacity maintenance rate were 284 ** in exothermic starting temperature 94%.

[0044]<Comparative example 1> A nickel manganese coprecipitation oxide is compounded like the above-mentioned Example 1, Subsequently, this nickel manganese coprecipitation oxide powder and lithium hydroxide powder were mixed, 8-hour calcination and grinding of were done at 830 ** among the atmosphere, and $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ with a mean particle diameter of 7 micrometers was compounded. X-ray diffraction analysis by CuKalpha of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type structure. By the Rietveld analysis, the grating constant of 2.888 Å and c axis of the grating constant of the a-axis was 14.32Å. It was 2.997 when it asked for the average valence of nickel and manganese like the above-mentioned Example 1 about this powder. The specific surface area of this powder was 9.62m²/g. Granular material press density was 2.42 g/cm³. it was obtained by calcination among the atmosphere instead of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ of the above-mentioned Example 1 -- this -- it was $\text{LiNi}_{-0.50-}\text{Mn}_{-0.50-}\text{O}_{-2-}$ -used, and also the positive electrode body and the cell were produced like the

above-mentioned Example 1, and the characteristic was evaluated. As for initial capacity, 149 mAh/g and the capacity maintenance rate were 238 ** in exothermic starting temperature 92%.

[0045]<Comparative example 2> A nickel manganese cobalt coprecipitation oxide is compounded like the above-mentioned Example 2, Subsequently, this nickel manganese coprecipitation oxide powder and lithium hydroxide powder were mixed, 8-hour calcination and grinding of were done at 830 ** among the atmosphere, and $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ with a mean particle diameter of 7 micrometers was compounded. X-ray diffraction analysis by CuKalpha of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type structure. By the Rietveld analysis, the grating constant of 2.885 Å and c axis of the grating constant of the a-axis was 14.31Å. It was 2.986 when it asked for the average valence of nickel and manganese like the above-mentioned Example 1 about this powder. The specific surface area of this powder was 9.89m²/g. Granular material press density was 2.41 g/cm³. This $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ obtained by calcination among the atmosphere instead of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ of the above-mentioned Example 1 was used,

and also the positive electrode body and the cell were produced like the above-mentioned Example 1, and the characteristic was evaluated. As for initial capacity, 153 mAh/g and the capacity maintenance rate were 229 ** in exothermic starting temperature 95%.

[0046]<Comparative example 3> Change nickel sulfate in the metal sulfate-water solution of the above-mentioned Example 2, and the concentration of manganese sulfate, compound a nickel manganese cobalt coprecipitation oxide like the above-mentioned Example 2, and, subsequently like the above-mentioned comparative example 2 by calcination among the atmosphere. Lithium nickel manganese cobalt multiple oxide powder ($\text{LiNi}_{0.70}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$) with a mean particle diameter of 5 micrometers was compounded. X-ray diffraction analysis by CuKalpha of this powder showed that it was R-3-m rhombohedron stratified rock salt type structure. It was 3.002 when it asked for the average valence of nickel and manganese like the above-mentioned

Example 1 about this powder. The specific surface area of this powder was 1.26m²/g. It was $\text{LiNi}_{-0.7-}\text{Mn}_{-0.20-}\text{Co}_{-0.10-}\text{O}_{-2-}$ -used instead of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ of the above-mentioned Example 1, and also the positive electrode body and the cell were produced like the above-mentioned Example 1, and the characteristic was evaluated. As for initial capacity, 180 mAh/g and the capacity maintenance rate were 181 ** in exothermic starting temperature 87%.

[0047]By reference, the result of the above-mentioned Examples 1-9 and the comparative examples 1-3 is summarized in the following table, and is shown.

[Table 1]

	α相の格子定数 (Å)	β相の格子定数 (Å)	平均結晶 nm ² /g	比表面積 m ² /g	固体リチウム 濃度 g/cm ³	初期容量 mAh/g	容量保持率 (%)	実用容量 mAh/g
実施例1	2.902	14.32	2.917	0.78	3.15	149	92	288
実施例2	2.903	14.34	2.979	0.79	3.08	155	98	275
実施例3	2.898	14.29	2.923	0.85	3.07	150	94	286
実施例4	2.901	14.33	2.927	0.83	3.05	151	94	290
実施例5	2.904	14.34	2.918	0.75	3.11	161	94	265
実施例6	2.902	14.32	2.920	0.79	3.14	153	94	288
実施例7	2.899	14.30	2.928	0.75	3.06	150	93	281
実施例8	2.922	14.86	2.932	0.71	3.13	155	95	282
実施例9	2.910	14.35	2.900	0.95	3.10	152	94	284
比較例1	2.898	14.32	2.997	0.82	2.42	148	92	288
比較例2	2.895	14.31	2.988	0.89	2.41	153	95	229
比較例3	-	-	3.002	1.26	-	180	87	181

[0048]

[Effect of the Invention]While an usable voltage range is wide and charge-and-discharge cycle durability is good by using the lithium content nickel manganese metallic element M multiple oxide of this invention as positive active material of a lithium secondary battery, the cell with high safety whose capacity is high is obtained.

[Translation done.]